

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USP 10)

PCT/KR 00/00580

RO/KR 02.06.2000.

REC'D 28 JUN 2000

WIPO PCT

EJU

KR00/580

대한민국 특허청

KOREAN INDUSTRIAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

출원번호 :
Application Number

특허출원 1999년 제 20656 호

출원년월일 :
Date of Application

1999년 06월 04일

출원인 :
Applicant(s)

주식회사 엘지화학

**PRIORITY
DOCUMENT**

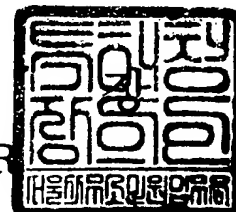
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2000 년 04 월 21 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서류명】	출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	1999.06.04
【발명의 명칭】	올레핀 중합 촉매의 제조 방법
【발명의 영문명칭】	METHOD OF CATALYST SYNTHESIS FOR POLYOLEFIN
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-1998-001275-0
【대리인】	
【성명】	김성기
【대리인코드】	9-1998-000093-9
【포괄위임등록번호】	1999-011897-6
【대리인】	
【성명】	송병옥
【대리인코드】	9-1998-000288-0
【포괄위임등록번호】	1999-011898-3
【발명자】	
【성명의 국문표기】	윤주기
【성명의 영문표기】	Y00N, Joo Kie
【주민등록번호】	680412-1249812
【우편번호】	555-200
【주소】	전라남도 여천시 중흥동 754번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최홍기
【성명의 영문표기】	CHOI, Hong Ki
【주민등록번호】	630116-1690913
【우편번호】	555-200
【주소】	전라남도 여천시 중흥동 754번지
【국적】	KR

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대
리인
기 (인) 대리인
송병옥 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	0 면	0 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	0 항	0 원
【합계】	29,000 원	

【요약서】**【요약】**

본 발명은 올레핀 중합 촉매를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 마그네슘 균질 용액을 제조하는 단계, 마그네슘 침전물을 제조하는 단계, 제1 유기알루미늄 화합물 또는 알킬마그네슘할라이드를 가하는 단계, 티탄 화합물을 가하는 단계, 제2 유기알루미늄 화합물 또는 전자 공여체를 가하는 단계를 포함하는 올레핀 중합 촉매의 제조 방법을 제공한다. 이 방법에 의하여 제조된 올레핀 중합 촉매는 올레핀 중합 활성이 우수하며, 용융 지수비가 큰 중합체를 제조하고 미세 입자의 중합체를 적게 발생시킬 수 있다.

【색인어】

올레핀 중합 촉매, 마그네슘 균질 용액, 침전물, 유기알루미늄, 알킬마그네슘할라이드, 티탄, 전자 공여체, 중합 활성, 용융 지수비

【명세서】

【발명의 명칭】

올레핀 중합 촉매의 제조 방법 {METHOD OF CATALYST SYNTHESIS FOR POLYOLEFIN}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> [산업상 이용 분야]

<2> 본 발명은 올레핀 중합 촉매의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 올레핀 중합에 우수한 활성이 있으며, 제조되는 중합체의 평균 입자 크기가 크고 바람직하지 않은 미세 입자(직경이 100 μm 이하의 입자)의 중합체가 현저하게 적으며, 넓은 용융지수비(Melt Flow Rate Ratio (21.6 kg/2.16 kg))를 나타내는 중합체를 제조할 수 있는 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

<3> [종래 기술]

<4> 일반적으로 염화마그네슘을 에탄올로 전처리하고 유기알루미늄을 가한 후 염화티탄을 접촉하여 제조되는 종래의 비균질 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매를 사용하여 올레핀을 중합하는 경우에는 생성되는 중합체의 형상 및 입도가 촉매의 형상 및 입도 분포와 유사하게 형성되기 때문에 촉매 담지체의 입도 분포와 형상을 조절하는 방법은 매우 중요하다. 지글러 중합 촉매의 입자 형상을 개선하기 위한 방법은 촉매 담체를 교체하는 것인데, 이 용도로 종래에 많이 사용되고 있는 담체는 실리카 및 알루미나이다.

<5> 그러나, 이러한 담체는 몇가지 단점을 가지고 있는데, 첫째, 이러한 담체들은 촉매

독인 수분을 흡착하고 있기 때문에 이를 제거하기 위하여 고온에서 소성시켜야 하므로 촉매 제조 비용이 증가하게 된다. 둘째, 이들 담체들은 제한된 세공 크기(pore size)를 갖기 때문에 촉매 성능에 영향을 미치며, 지글러 촉매의 성능을 향상시키기 위하여 이들 담체의 세공 크기를 증가시킬 수도 있으나, 세공 크기가 큰 담체는 부서지기가 용이하여 촉매의 담체로 사용될 경우 마손으로 인하여 바람직하지 않는 촉매의 미세 입자(fine particle)를 생성할 수 있어 중합체의 입자 크기가 감소할 수 있다. 또한 이런 산화물 담체는 수분과 산소와 같은 촉매독을 매우 빨리 흡착하는 성질이 있어 촉매 활성을 감소시키는 단점이 있다.

<6> 또한 종래의 촉매를 사용하여 올레핀을 중합할 경우 제조된 중합체에는 미세 입자가 많은데, 이러한 미세 입자가 많은 중합체는 올레핀 중합 공정을 조업하는데 있어서 다음과 같은 문제들을 야기시킨다. 첫째 슬러리 공정에서 얻어진 중합체를 유동층 건조기(fluidization bed type dryer)로 건조시 건조 장치의 유동을 위해 만든 작은 구멍들이 미세입자에 의해 막힐 가능성이 매우 높으며, 둘째 건조된 중합체 입자를 질소로 불어서 호퍼 등으로 이송시 이송 능력이 저하되며, 셋째 중합체를 압출기에 주입할 수 있는 능력이 떨어져 단위 시간당 압출할 수 있는 양이 중합체 입자가 큰 경우보다 적다는 문제가 있다

<7> 종래의 단순한 형태의 지글러 촉매는 염화마그네슘과 염화티탄과의 접촉에 의해 형성되지만 활성이 매우 낮으며 고분자의 형상을 조절하기 어렵다는 단점이

있는데, 이러한 단점을 보완하기 위해 염화마그네슘을 에탄올로 전처리 한 후, 이 혼합물에 디에틸알루미늄클로라이드 등의 유기알루미늄 화합물을 가한 후, 염화티탄과의 접촉을 통해 촉매를 제조하는 방법이 있으나, 이 방법은 제조되는 촉매의 활성은 높지만 생성되는 중합체의 입도 분포가 균일하지 않고 바람직하지 않은 100 μm 이하의 미세 입자가 많다는 문제점을 가지고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <8> 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명은 올레핀 중합 활성이 우수하며, 제조되는 중합체의 평균 입자 크기가 크고 바람직하지 않은 미세 입자의 중합체가 현저하게 적으며, 넓은 용융 지수비를 나타내는 중합체를 제조할 수 있는 올레핀 중합 촉매를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【발명의 구성 및 작용】

- <9> [과제를 해결하기 위한 수단]
- <10> 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명은
- <11> a) 마그네슘 화합물, 탄소수 5개 이상의 알콜 및 탄소수 6개 이상의 탄화수소 용매를 온도 110~130 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 마그네슘 균질 용액을 제조하는 단계;
- <12> b) 상기 a)단계에서 제조한 균질 용액에 알코올을 차례로 가하여 마그네슘 침전물을 제조하는 단계;
- <13> c) 상기 b)단계에서 제조된 마그네슘 침전물에 제 1 유기알루미늄 화합물 또는 알킬마그네슘할라이드를 온도 25~45 $^{\circ}\text{C}$ 에서 가하는 단계;
- <14> d) 상기 c)단계를 거친 마그네슘 침전물에 티탄 화합물을 온도 60~100 $^{\circ}\text{C}$ 에

서 가하는 단계;

<15> e) 상기 d)단계를 거친 마그네슘 침전물에 제 2 유기알루미늄 화합물 또는 전자 공여체를 가하는 단계; 및

<16> f) 상기 e)단계를 거친 마그네슘 침전물 용액을 여과하고 세정하고 건조하는 단계

<17> 를 포함하는 올레핀 중합 촉매를 제조하는 방법을 제공한다.

<18> [작용]

<19> 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

<20> 본 발명에 따라 올레핀 중합에 활성이 높고 제조되는 중합체의 평균 입자 크기가 크고 미세 입자가 현저하게 적으며 넓은 용융 지수비를 갖게하는 촉매를 제조하기 위하여, 먼저 마그네슘 화합물과 탄소수 3-10개의 알코올에 탄소수 6개 이상의 포화탄화수소를 단독 혹은 혼합물로 사용한 용매를 가한 후, 가열하여 균질 용액을 제조하였다. 이 경우 염화마그네슘은 헥산을 등의 알킬기가 긴 알코올과 데칸과 같은 포화 탄화수소 용매의 혼합물을 사용하면 고온에서 용이하게 용해되므로 균질 용액을 제조할 수 있다. 제조된 균질 용액에 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올 및 터셔리부탄올 등을 단독 혹은 혼합하여 차례로 가하면 알킬기가 짧은 메탄올이나 에탄올 등은 염화마그네슘에 대한 배위력이 더 크기 때문에 알킬기가 긴 알코올과 치환되어 메탄올이나 에탄올 등이 마그네슘에 배위한 형태의 마그네슘 착물이 제조되는데, 이 마그네슘 착물은 용해도 차이에 의하여 침전되어 마그네슘 침전물[A]이 된다.

<21> 여기서 마그네슘 화합물은 환원성을 갖지않는 마그네슘 화합물로서 염화마그네슘,

불화마그네슘, 옥화마그네슘 등의 할로젠화마그네슘, 메톡시염화마그네슘, 에톡시염화마그네슘 등의 알콕시마그네슘할라이드, 에톡시마그네슘, n-프로폭시마그네슘, 부톡시마그네슘, 2-에틸헥속시마그네슘 등의 알콕시마그네슘, 페녹시마그네슘 등의 아릴옥시마그네슘 또는 라우린산마그네슘, 스테아린산마그네슘 등의 마그네슘 카보산염 등이 사용되며, 바람직하게는 할로RPS화마그네슘과 알콕시마그네슘을 사용하는 것이고, 더욱 바람직하게는 염화마그네슘과 에톡시마그네슘을 사용하는 것이다.

<22> 본 발명에서는 플라스크에 마그네슘 화합물 0.5~50 g, 탄소수 3~10 개의 알코올 2.5~250 ml 및 탄소수 6 개 이상의 포화 탄화수소 10~1000 ml를 넣고 교반하면서 110~130 °C, 바람직하게는 120 °C로 승온하였다. 이 온도에서 용액을 교반하면서 약 1 시간 정도 유지시켜 균질 용액을 제조한 후, 용액을 상온으로 냉각시켰다. 포화 탄화수소 5~500 ml를 가한 후 약 10 분간 교반하고, 메탄올 0.43~43 ml 가하고 약 10 분간 교반한 후, 이 용액에 에탄올 0.62~62 ml 가하고 24 시간 교반하여 마그네슘 착물을 형성시켜 침전물[A]을 제조하였다.

<23> 상기 제조된 침전물[A] 용액을 가열하여 온도를 25~45 °C로 유지하면서 교반시키고, 이 용액에 1 몰 농도의 제 1 유기알루미늄 화합물 또는 알킬마그네슘할라이드 15.4~1540 ml를 2 시간에 걸쳐서 가하여 침전물의 알코올과 반응시켜 마그네슘 침전물로부터 알코올을 제거하였다. 제 1 유기알루미늄 화합물을 모두 가한 후 용액을 1 시간 정도 더 교반시키고, 티탄 화합물 10~1000 ml를 1 시간에 걸쳐서 가하고 온도를 60~100 °C, 바람직하게는 80 °C로 승온한 후 2 시간 동안 교반하여 고체 촉매를 제조하였다.

<24> 제조된 고체 촉매를 여과하고 고체 촉매에 티탄 화합물이 검출되지 않을 때까지 80 °C의 헵탄과 헥산으로 여러번 세정하여 촉매를 제조하였으며, 제조된 촉매의 일부분을

취하여 촉매 성분을 분석하였다. 필요에 따라서는 촉매의 활성 및 선택성 등을 향상시키기 위하여 제조된 고체상 촉매에 제 2 유기 알루미늄 화합물 또는 전자 공여체를 가하여 올레핀 중합에 적합한 촉매 성분을 제조하였다.

<25> 상기 제 1 유기알루미늄 화합물은 분자 내에 1 개 이상의 알루미늄-탄소 결합을 갖는 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물이 사용될 수 있다.

<26> [화학식 1]

<27> $R^1_mAl(OR^2)_nH_pX_q$

<28> 상기 식에서,

<29> R^1 및 R^2 는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며 탄소수 1~10개인 탄화수소기이며, 바람직하게는 탄소수 1~4개를 포함하는 탄화수소기이고, X는 할로젠원자를 나타내고, $0 < m \leq 3$, $0 \leq n < 3$, $0 \leq p < 3$, $0 \leq q < 3$ 이며 $m+n+p+q=3$ 이다.

<30> 상기 화학식 1의 알루미늄 화합물로는 트리에틸알루미늄, 트리부틸알루미늄 등의 트리알킬알루미늄, 트리아이소프레닐알루미늄 등의 트리알케닐알루미늄, 디에틸알루미늄옥사이드, 디부틸알루미늄부톡시드 등의 디알킬알루미늄알콕시드, 에틸알루미늄세스키에톡시드, 부틸알루미늄세스키부톡시드 등의 알킬알루미늄세스키알콕시드, $R^{1}_{2.5}Al(OR^2)_{0.5}$ 등으로 표시되는 평균 조성을 갖는 부분적으로 알콕시화된 알킬알루미늄, 디에틸알루미늄클로라이드, 디부틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄브로마이드 등의 디알킬알루미늄할라이드, 에틸알루미늄세스키클로라이드, 부틸알루미늄세스키클로라이드, 에틸알루미늄세스키브로마이드 등의 알킬알루미늄세스키할라이드, 에틸알루미늄디클로라이드, 프로필알루미늄디클로라이드, 부틸알루미늄디브로마이드, 알킬알루미늄디할라이드 등의 부분

적으로 할로겐화된 알킬알루미늄, 에틸알루미늄디하이드라이드, 프로필알루미늄디하이드라이드, 알킬알루미늄디하이드라이드 등의 기타 부분적으로 수소화된 알킬알루미늄 또는 에틸알루미늄에톡시클로라이드, 부틸알루미늄부톡시클로라이드, 에틸알루미늄에톡시브로마이드 등의 부분적으로 알콕시화 및 할로겐화된 알킬알루미늄 등이 사용될 수 있다.

<31> [화학식 2]

<32> $M^1AlR^1_4$

<33> 상기식에서,

<34> M^1 은 Li, Na 또는 K이고, R^1 은 탄소수 1~10개인 탄화수소기이며, 바람직하게는 탄소수 1-4개를 포함하는 탄화수소기이다.

<35> 상기 화학식 2의 화합물로는 $LiAl(C_2H_5)_4$, $LiAl(CH_3)_4$ 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 트리알킬알루미늄 또는 디알킬알루미늄할라이드이다.

<36> 상기 알킬마그네슘할라이드는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물이다.

<37> [화학식 3]

<38> $RMgX$

<39> 상기 식에서, R은 탄소수 1~10개의 탄화수소기이며, X는 할로겐원자를 나타낸다.

바람직한 알킬마그네슘할라이드는 에틸마그네슘클로라이드 또는 부틸마그네슘브로마이드이다.

<40> 상기 촉매제조에 사용되는 티탄 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물이다.

<41> [화학식 4]

<42> $Ti(OR^1)_a(R^2)_bX_c$

- <43> 상기 식에서, R^1 및 R^2 는 탄화수소기이며, X 는 할로젠원자를 나타내고, $a+b+c=4$ 이고 $a \geq 0$, $b \geq 0$, $c \geq 0$ 이다.
- <44> 티탄 화합물로는 $TiCl_4$, $TiBr_4$, TiI_4 등의 테트라할로젠화티탄, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Br_3$, $Ti(OC_3H_7)Cl_3$, $Ti(OCH_3)Cl_3$ 등의 트리할로젠화티탄, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ 등의 디할로젠화티탄, $Ti(OCH_3)_3Cl$ 등의 모노할로젠화 티탄 또는 $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(OC_2H_7)_4$ 등의 테트라알콕시티탄 등이 사용될 수 있고, 바람직하게는 할로젠화 화합물, 더욱 바람직하게는 테트라할로젠화 화합물, 가장 바람직하게는 사염화티탄이 사용된다. 이들 화합물들은 탄화수소 화합물 또는 할로젠화탄화수소 화합물 등에 희석하여 사용할 수도 있다.
- <45> 제 2 유기알루미늄 화합물은 제 1 유기알루미늄 화합물과 동일하며, 바람직하게는 트리알킬알루미늄이 사용되며, 더욱 바람직하게는 트리에틸알루미늄이 사용된다.
- <46> 상기 사용된 전자 공여체는 하기 화학식 5로 표시되는 화합물 또는 무수프탈산이다.
- <47> [화학식 5]
- <48> R^1COOR^2 , $R^3OOC-C_6H_4-COOR^4$
- <49> 상기 식에서, R^1 은 탄화수소기이며 R^2 , R^3 및 R^4 는 탄화수소 또는 수소이다.
- <50> 전자 공여체로는 C_6H_5-COOH , $C_6H_5-COOC_2H_5$, C_2H_5COOH , $C_2H_5COOC_2H_5$, $C_2H_5OOC-C_6H_4COOCH_3$ 등이 사용되는 것이 바람직하다.
- <51> 상기 방법으로 제조된 촉매를 올레핀 중합에 사용하였으며, 그 결과 본 발명의 촉매는 올레핀 중합에 대한 활성이 높고, 본 발명의 촉매를 사용하여 제조된 중합체는 평

균 입자 크기가 크고 미세 입자가 현저하게 적고, 넓은 용융 지수비를 나타냈다.

<52> 다음은 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예 및 비교예를 제시한다.

그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 용이하게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

<53> 실시예 1

<54> 1. 침전물[A1]의 제조

<55> 500 ml 라운드플라스크에 마그네틱 바를 넣고 질소로 충분히 치환시킨 후, 데칸 100 ml, 이염화마그네슘 5 g, 2-에틸헥실알콜 25 ml를 넣고 교반하면서 온도를 120 ℃로 승온하였다. 약 1 시간 동안 온도를 120 ℃로 유지하면서 균질 용액이 될 때까지 교반하였다. 이 염화마그네슘이 모두 용해된 후, 균질 용액의 온도를 상온으로 냉각시킨 후, 데칸 50 ml를 용액에 더 가하고 약 10 분 동안 교반하였다. 마그네슘 균질 용액에 메탄올 4.3 ml를 가하고 10 분 동안 교반한 후, 에탄올 6.2 ml를 가하고 24 시간 동안 교반하여 흰색의 침전물을 수득하였다.

<56> 2. 촉매[B1]의 제조

<57> 상기에서 제조한 흰색의 침전물[A1] 용액의 온도를 25~40 ℃로 유지하고 교반하면서 1 몰 농도의 디에틸알루미늄클로라이드 154 ml를 2 시간에 걸쳐서 가하였다. 디에틸알루미늄클로라이드를 모두 가한 후 1 시간 더 교반하고, 사염화티탄 100 ml를 1 시간에 걸쳐서 가한 후 온도를 80 ℃로 승온하고 2 시간 동안 교반하여 고체 촉매를 제조하였다. 제조된 고체부를 열여과하고 사염화티탄이 검출되지 않을 때까지 80 ℃의 헵탄과 헥

산으로 여러번 세정하였다. 여기서 제조된 고체상 티탄 촉매 성분은 헥산 슬러리로서 얻어졌다. 이 촉매의 일부분을 취해서 건조시킨 후 분석을 수행하였으며, 그 결과 촉매의 조성은 티탄 2.5 중량%, 염소 51.0 중량%, 마그네슘 14.9 중량%였다.

<58> 3. 중합 1

<59> 2 l 의 스테인레스스틸 오토클레이브 반응기를 질소로 충분히 치환시킨 후, 정제 헥산 1 l 를 넣고 80 °C로 가열한 후, 트리에틸알루미늄 4 밀리몰을 넣고 상기에서 제조된 촉매 0.02 밀리몰을 넣었다. 수소를 사용하여 전압이 45 psi가 되도록 가압하였다. 에틸렌을 가하여 전압이 128 psi가 되도록 유지하면서 80 °C에서 2 시간 동안 중합을 수행하였다. 중합을 수행한 후 폴리머를 필터로 여과하고 메탄올로 세정한 후 80 °C에서 4 시간 동안 감압 건조시켰다.

<60> 실시에 2

<61> 1. 침전물[A2]의 제조

<62> 500 ml 라운드플라스크에 마그네틱 바를 넣고 질소로 충분히 치환시킨 후, 데칸 100 ml, 이염화마그네슘 5 g, 2-에틸헥실알콜 25 ml를 넣고 교반하면서 온도를 120 °C로 승온하였다. 약 1 시간 동안 온도를 120 °C로 유지하면서 균질 용액이 될때까지 교반하였다. 이염화마그네슘이 모두 용해된 후, 균질 용액의 온도를 상온으로 냉각시킨 후, 데칸 50 ml를 용액에 더 가하고 약 10분 동안 교반하였다. 마그네슘 균질 용액에 메탄올 3.2 ml를 가하고 10 분 동안 교반한 후, 에탄올 9.9 ml를 가하고 24 시간 동안 교반하여 흰색의 침전물을 수득하였다.

<63> 2. 촉매[B2]의 제조

<64> 상가에서 제조한 흰색의 침전물[A2] 용액의 온도를 25~40 ℃로 유지하고 교반하면서 1 몰 농도의 트리에틸알루미늄 66 ml를 2 시간에 걸쳐서 가하였다. 트리에틸알루미늄을 모두 가한 후 1 시간 더 교반하고, 사염화티탄 100 ml를 1 시간에 걸쳐서 가한 후 온도를 80 ℃로 승온하고 2 시간 동안 교반하여 고체 촉매를 제조하였다. 제조된 고체부를 열여과하고 사염화티탄이 검출되지 않을 때까지 80 ℃의 헵탄과 헥산으로 여러번 세정하였다. 여기서 제조된 고체상 티탄 촉매 성분은 헥산 슬러리로서 얻어졌다. 이 촉매의 일부분을 취해서 건조시킨 후 분석을 수행하였으며, 그 결과 촉매의 조성은 티탄 3.6 중량%, 염소 58.0 중량%, 마그네슘 15.0 중량%였다.

<65> 3. 중합 2

<66> 중합은 실시예 1의 중합 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

<67> 비교예 1

<68> 1. 침전물[A3]의 제조

<69> 500 ml 라운드플라스크에 마그네틱 바를 넣고 질소로 충분히 치환시킨 후, 데칸 100 ml, 이염화마그네슘 5 g, 2-에틸헥실알콜 25 ml를 넣고 교반하면서 온도를 120 ℃로 승온하였다. 약 1 시간 동안 온도를 120 ℃로 유지하면서 균질 용액이 될때까지 교반하였다. 이염화마그네슘이 모두 용해된 후, 균질 용액의 온도를 상온으로 냉각시킨 후, 데칸 50 ml를 용액에 더 가하고 용액의 온도를 10 ℃로 유지하였다. 마그네슘 균질 용액에 에탄올 12 ml를 30 분에 걸쳐서 가한 후, 30 분 더 교반하여 흰색의 마그네슘 침전

물을 수득하였다.

<70> 2. 촉매[B3]의 제조

<71> 상가에서 제조한 흰색의 마그네슘 침전물[A3] 용액의 온도를 10 ℃로 유지하고 교반하면서 1 몰 농도의 디에틸알루미늄클로라이드 50 ml를 2 시간에 걸쳐서 가하였다. 디에틸알루미늄클로라이드를 모두 가한 후 1 시간 더 교반하고, 사염화티탄 100 ml를 1 시간에 걸쳐서 가한 후 온도를 80 ℃로 승온하고 2시간 동안 교반하여 고체 촉매를 제조하였다. 제조된 고체부를 열여과하고 사염화티탄이 검출되지 않을 때까지 80 ℃의 헵탄과 헥산으로 여러번 세정하였다. 제조된 고체부를 취하여 질소로 충분히 치환된 500 ml 라운드플라스크에 데칸 100 ml와 함께 넣고 교반하였다.

<72> 여기에 사염화티탄 50 ml를 1 시간에 걸쳐서 가한 후 온도를 130 ℃로 승온하고 4 시간 동안 교반하여 고체 촉매를 제조하였다. 제조된 고체부를 열여과하고 사염화티탄이 검출되지 않을 때까지 80 ℃의 헵탄과 헥산으로 여러번 세정하였다. 여기서 제조된 고체상 티탄 촉매 성분은 헥산 슬러리로서 얻어졌다. 이 촉매의 일부분을 취해서 건조시킨 후 분석을 수행하였으며, 그 결과 촉매의 조성은 티탄 4.7 중량%, 염소 64.0 중량%, 마그네슘 15.0 중량%였다.

<73> 3. 중합 3

<74> 중합은 실시예 1의 중합 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

<75> 비교예 2

<76> 1. 촉매[B4]의 제조

<77> 500 mL 라운드 플라스크에 마그네틱 바를 넣고 질소로 충분히 치환시킨 후, 이염화마그네슘 5.1 g과 데칸 194 mL를 넣고 교반하면서 에탄올 18.8 mL를 10 분에 걸쳐서 가한 후 상온으로 냉각하고 1 시간 동안 더 교반하였다. 플라스크 내의 온도를 35~40 °C로 유지하면서 플라스크에 디에틸알루미늄클로라이드 17.5 mL을 데칸 20 mL에 희석시킨 용액을 1 시간에 걸쳐서 가한 후 1 시간 더 교반하고 이 용액에 염화티탄 70.6 mL를 30 분에 걸쳐서 가하고 온도를 80 °C로 승온한 후 2시간 동안 교반하였다. 생성된 고체를 열여과하고 사염화티탄이 검출되지 않을 때까지 80 °C의 헵탄 또는 헥산으로 여러번 세정하였다. 상기에서 제조된 고체상 티탄 촉매 성분은 헥산 슬러리로서 수득되었으며 이 촉매의 일부분을 취해 건조한 후 분석한 결과 촉매의 조성은 티탄 4.7 중량%, 클로라이드 58.0 중량% 및 마그네슘 14 중량% 이었다.

<78> 2. 중합 4

<79> 중합은 실시예 1의 중합 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

<80> 상기 중합 조건을 표 1에 나타냈다.

<81> [표 1] 중합 조건

<82>

중합온도	수소	반응시간	에틸렌	트리에틸알루미늄	촉매량
80 °C	45 psi	1 hr	128 psi	4 mmol	0.02 mmol

<83> 상기 표 1에서 압력은 계기압을 나타내며, 80 °C에서 수소 압력을 표시한 45 psi 압력을 가한 후, 밸브를 잠그고 에틸렌 압력을 표시한 128 psi 압력이 되도록 압력을 가하였다.

<84> 상기 중합 결과를 표 2에 표시하였다.

<85> [표 2] 중합 결과

구분	수율 (g)	MI ₅ (g/10분) ¹	미세입자 (<106 μ m)	MFR(21.6kg/ 2.16kg) ²
실시예 1	178	9.95	13.5	37.9
실시예 2	167	6.62	13.3	35.7
비교예 1	164	4.45	25.0	32.6
비교예 2	165	5.78	57.7	35.0

<87> MI₅(g/10분)¹ : 용융 지수(Melt Index; 190 °C에서 10 분 동안 5 kg의 무게

<88> 에서 흘러내린 고분자량)

<89> MFR(21.6kg/2.16kg)² : 용융 지수비(190 °C에서 10 분 동안 21.6 kg의 무게

<90> 에서 흘러내린 고분자량과 2.16 kg의 무게에서 흘러내린 고분자량의 비)

<91> 입자 입도별 분포를 하기 표 3에 표시하였다.

<92> [표 3] 입자 입도별 분포

메쉬크기(μ m)	실시예 1(%)	실시예 2(%)	비교예 1(%)	비교예 2(%)
500 이상	14.5	12.4	3.3	2.5
500-300	22.4	28.4	10.1	7.1
300-212	23.8	22.1	27.8	8.5
212-150	13.9	11.6	23.8	8.4
150-106	11.8	12.2	11.6	15.8
106-75	5.8	6.4	6.5	20.0
75-53	4.9	5.0	8.3	22.2
53-0	2.8	1.9	8.6	15.5
평균입도(μ m)	252	264	189	94

<94> 본 발명의 중합 촉매를 사용하여 에틸렌 중합을 수행한 경우가 종래의 에틸렌 중합 촉매를 사용했을 때보다 중합체의 수율이 우수하고 제조되는 중합체의 용융 지수비가 크고, 또한 바람직하지 않은 미세 입자의 중합체가 적게 발생하였다.

【발명의 효과】

<95> 본 발명의 올레핀 중합 촉매는 올레핀 중합 활성이 우수하였으며, 용융 지수비가 큰 중합체를 제조하고 미세 입자의 중합체를 적게 발생시켰다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

- a) 마그네슘 화합물, 탄소수 5개 이상의 알콜 및 탄소수 6개 이상의 탄화수소 용매를 온도 110-130 ℃로 가열하여 마그네슘 균질 용액을 제조하는 단계;
- b) 상기 a)단계에서 제조한 균질 용액에 알코올을 차례로 가하여 마그네슘 침전물을 제조하는 단계;
- c) 상기 b)단계에서 제조된 마그네슘 침전물에 제 1 유기알루미늄 화합물 또는 알킬마그네슘할라이드를 온도 25~45 ℃에서 가하는 단계;
- d) 상기 c)단계를 거친 마그네슘 침전물에 티탄 화합물을 온도 60~100 ℃에서 가하는 단계;
- e) 상기 d)단계를 거친 마그네슘 침전물에 제2 유기알루미늄 화합물 또는 전자 공여체를 가하는 단계; 및
- f) 상기 e)단계를 거친 마그네슘 침전물 용액을 여과하고 세정하고 건조하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합 촉매의 제조 방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 a) 단계의 마그네슘 화합물이 염화마그네슘, 불화마그네슘, 옥화마그네슘 등

의 할로젠화마그네슘, 메톡시염화마그네슘, 에톡시염화마그네슘 등의 알콕시마그네슘할라이드, 에톡시마그네슘, n-프로폭시마그네슘, 부톡시마그네슘, 2-에틸헥속시마그네슘 등의 알콕시마그네슘, 페녹시마그네슘 등의 아릴옥시마그네슘 또는 라우린산마그네슘, 스테아린산마그네슘 등의 마그네슘카본산염인 올레핀 중합 촉매의 제조 방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 b)단계의 알코올이 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 및 터셔리부탄올로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되거나 이들의 혼합물인 올레핀 중합 촉매의 제조 방법.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

상기 c)단계의 제 1 유기알루미늄 화합물이 하기 화학식 1

[화학식 1]



상기 식에서, R^1 및 R^2 는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며 탄소수 1-10개인 탄화수소기이고, X는 할로젠원자를 나타내고, $0 < m \leq 3$, $0 \leq n < 3$, $0 \leq p < 3$, $0 \leq q < 3$ 이며 $m+n+p+q=3$ 임

또는 하기 화학식 2

[화학식 2]



상기식에서 , M^1 은 Li, Na 또는 K이고, R^1 은 탄소수 1-10개인 탄화수소기임
로 표시되는 화합물인 올레핀 중합 촉매의 제조 방법.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

상기 c)단계의 마그네슘할라이드가 하기 화학식 3

[화학식 3]



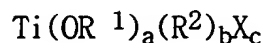
상기 식에서, R은 탄소수 1-10개의 탄화수소기이며, X는 할로젠원자임
으로 표시되는 화합물인 올레핀 중합 촉매의 제조 방법.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서,

상기 d)단계의 티탄 화합물이 하기 화학식 4

[화학식 4]



상기 식에서, R^1 및 R^2 는 탄화수소기이며, X는 할로젠원자를 나타내고, $a+b+c=4$ 이
고 $a \geq 0$, $b \geq 0$, $c \geq 0$ 임

로 표시되는 올레핀 중합용 촉매의 제조 방법.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서,

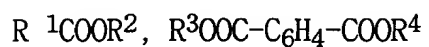
상기 e)단계의 제2 유기알루미늄 화합물이 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물인 올레핀 중합 촉매의 제조 방법.

【청구항 8】

제 1 항에 있어서,

상기 e)단계의 전자 공여체가 하기 화학식 5

[화학식 5]



상기 식에서, R^1 은 탄화수소기이며 R^2 , R^3 및 R^4 는 탄화수소 또는 수소임
로 표시되는 화합물 또는 무수프탈산인 올레핀 중합 촉매의 제조 방법.

THIS PAGE BLANK (USPTO)